



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09115715 A**(43) Date of publication of application: **02.05.97**

(51) Int. Cl.

H01F 1/11
C01G 49/00
C04B 35/26
G11B 5/706
H01F 1/113
H01F 10/20

(21) Application number: **08145006**(22) Date of filing: **15.05.96**(30) Priority: **11.08.95 JP 07227183**(71) Applicant: **TDK CORP**

(72) Inventor: **TAGUCHI HITOSHI**
SUWA KENICHIRO
TAKEISHI TAKU

(54) **MAGNET POWDER, SINTERED MAGNET,
 BONDED MAGNET AND MAGNETIC
 RECORDING MEDIUM**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a ferrite magnet having high residual magnetic flux density and high maximum energy product, and magnetic recording medium having high residual magnetic flux density, by increasing saturation magnetization of M type ferrite.

SOLUTION: A magnetic powder has the main phase of hexagonal system magnetoplumbite ferrite which is expressed by the formula; $A_{1-x}R_x(Fe_{12-y}M_y)O_{19}$ (A is one or more kinds out of Sr, Ba, Ca and Pb, R is one or more kinds out of rare earth elements (Y is included) and Bi (La

is inevitable), M is one or more kinds out of Zn and Cd, and x, y and z are molar ratio and 0.042x20.45, 0.042y2 0.45 and 0.072z21.2). By sintering the magnetic powder, a sintered magnet is obtained, and magnetic recording medium containing the magnetic powder is obtained.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-115715

(43)公開日 平成9年(1997)5月2日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 F 1/11			H 0 1 F 1/11	B
C 0 1 G 49/00			C 0 1 G 49/00	A
C 0 4 B 35/26			G 1 1 B 5/706	
G 1 1 B 5/706			H 0 1 F 10/20	
H 0 1 F 1/113			C 0 4 B 35/26	Z
審査請求 有 請求項の数12 F D (全 17 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号	特願平8-145006	(71)出願人	000003067 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号
(22)出願日	平成8年(1996)5月15日	(72)発明者	田口 仁 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平7-227183	(72)発明者	諏訪 建一郎 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
(32)優先日	平7(1995)8月11日	(72)発明者	武石 卓 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
(33)優先権主張国	日本 (J P)	(74)代理人	弁理士 石井 陽一

(54)【発明の名称】 磁石粉末、焼結磁石、ボンディッド磁石および磁気記録媒体

(57)【要約】

【課題】 M型フェライトの飽和磁化を高めることにより、従来は達成不可能であった高い残留磁束密度および高い最大エネルギー積を有するフェライト磁石を提供する。また、高い残留磁束密度を有する磁気記録媒体を提供する。

【解決手段】 式 $A_{1-x} R_x (Fe_{12-y} M_y)_z O_{19}$

O₁₉

(Aは、S r、B a、C a、P bの1種以上、Rは、希土類元素(Yを含む)およびB iの1種以上(L a必須)、MはZ nおよびC dの1種以上、x、y、zはモル比であり、 $0.04 \leq x \leq 0.45$ 、 $0.04 \leq y \leq 0.45$ 、 $0.7 \leq z \leq 1.2$)で表わされる六方晶マグネトプランバイト型フェライトの主相を有する磁石粉末。この磁石粉末を焼結した焼結磁石。この磁石粉末を含有する磁気記録媒体。前記六方晶マグネトプランバイト型フェライト相を含む薄膜磁性層を有する磁気記録媒体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】式 $A_{1-x}R_x(Fe_{12-y}M_y)_zO_{19}$

(上記式において、Aは、Sr、Ba、CaおよびPbから選択される少なくとも1種の元素であり、Rは、希土類元素(Yを含む)およびBiから選択される少なくとも1種の元素であってLaを必ず含み、MはZnおよびCdから選択される少なくとも1種の元素であり、

x、yおよびzはモル比を表わし、

$0.04 \leq x \leq 0.45$ 、

$0.04 \leq y \leq 0.45$ 、

$0.7 \leq z \leq 1.2$

である)で表わされる六方晶マグネトプランバイト型フェライトの主相を有する磁石粉末。

【請求項2】 $0.8 \leq x/y \leq 1.5$

である請求項1の磁石粉末。

【請求項3】 前記R中においてLaの占める割合が40原子%以上である請求項1または2の磁石粉末。

【請求項4】 B_2O_3 を0.5重量%以下含む請求項1～3のいずれかの磁石粉末。

【請求項5】 飽和磁化が72emu/g以上である請求項1～4のいずれかの磁石粉末。

【請求項6】 平均粒径が1μm以下である請求項1～5のいずれかの磁石粉末。

【請求項7】 請求項1～6のいずれかの磁石粉末を焼結した焼結磁石。

【請求項8】 残留磁束密度が4.5kG以上である請求項7の焼結磁石。

【請求項9】 平均結晶粒径が1μm以下である請求項7または8の焼結磁石。

【請求項10】 請求項1～6のいずれかの磁石粉末を含むボンディッド磁石。

【請求項11】 請求項1～6のいずれかの磁石粉末を含む磁気記録媒体。

【請求項12】式 $A_{1-x}R_x(Fe_{12-y}M_y)_zO_{19}$

(上記式において、Aは、Sr、Ba、CaおよびPbから選択される少なくとも1種の元素であり、Rは、希土類元素(Yを含む)およびBiから選択される少なくとも1種の元素であってLaを必ず含み、MはZnおよびCdから選択される少なくとも1種の元素であり、

x、yおよびzはモル比を表わし、

$0.04 \leq x \leq 0.45$ 、

$0.04 \leq y \leq 0.45$ 、

$0.7 \leq z \leq 1.2$

である)で表わされる六方晶マグネトプランバイト型フェライト相を含む薄膜磁性層を有する磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、六方晶マグネトプランバイト型フェライトの主相を有する磁石粉末と、この磁石粉末を焼結した焼結磁石と、前記磁石粉末をそれ

ぞれ含むボンディッド磁石および磁気記録媒体と、六方晶マグネトプランバイト型フェライト相を含む薄膜磁性層を有する磁気記録媒体とに関する。

【0002】

【従来の技術】酸化物永久磁石材料には、マグネトプランバイト型(M型)の六方晶系のSrフェライトまたはBaフェライトが主に用いられており、これらの焼結磁石やボンディッド磁石が製造されている。

【0003】磁石特性のうち重要なものとしては、残留磁束密度(B_r)と固有保磁力(H_{cJ})とが挙げられる。

【0004】B_rは、磁石の密度およびその配向度と、その結晶構造で決まる飽和磁化(4πI_s)とで決定され、

$$B_r = 4\pi I_s \times \text{配向度} \times \text{密度}$$

で表わされる。M型のSrフェライトやBaフェライトの4πI_sは約4.65kGである。密度と配向度とは、最も高い値が得られる焼結磁石の場合でもそれぞれ98%程度が限界である。したがって、これらの磁石のB_rは4.46kG程度が限界であり、4.5kG以上の高いB_rを得ることは、従来、実質的に不可能であった。

【0005】一方、H_{cJ}は、4πI-Hヒステリシス曲線とH軸との交点であり、H_a×f_cに比例する。H_a(=2K₁/I_s)は異方性磁場であり、f_cは単磁区粒子比率である。なお、K₁は異方性定数であり、I_sと同様に結晶構造で決まる値である。ここで、単磁区粒子となる臨界径(d_c)は、

$$d_c = 2(k \cdot T_c \cdot K_1 / a)^{1/2} / I_s^2$$

である。なお、kはボルツマン定数、T_cはキュリー温度、aは鉄イオン間距離である。大きなH_{cJ}を得るためには、上記d_c以下の粒径まで粒子を微細化して、単磁区粒子の比率を増大させることが重要になる。

【0006】B-Hヒステリシス曲線とH軸との交点であるH_{cB}を用いると、磁石の最大エネルギー積(BH)_{max}は、理想的にはH_{cB}>B_r/2のときに最高値B_r²/4が得られる。なお、B-H曲線と4πI-H曲線とは、B=H+4πIによって関係づけられる。したがって、高い(BH)_{max}を得るためには、B_rを少しでも高めると同時に少なくともB_r/2以上のH_{cB}(H_{cJ})を得ることが必要である。例えば、B_r=4.6kGの場合には、H_{cJ}>2.3kOeであることが必要となる。このため、フェライト磁石のH_{cJ}は、実用的には最低2kOe以上、大きな逆磁界がかかるモーター等の用途では、好ましくは3kOe以上が必要とされる。従来、H_{cJ}を3kOe以上とすることは比較的容易であったが、B_rは上述したように4.46kG程度が限界であったため、(BH)_{max}も最大4.5～4.7MGOe程度であった。

【0007】

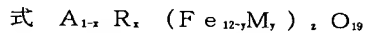
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、M型フェライトの飽和磁化を高めることにより、従来のM型

フェライト磁石では達成不可能であった高い残留磁束密度および高い最大エネルギー積を有するフェライト磁石を提供することである。また、本発明の他の目的は、高い残留磁束密度を有する磁気記録媒体を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記(1)～(12)のいずれかの構成により達成される。

(1)



(上記式において、Aは、Sr、Ba、CaおよびPbから選択される少なくとも1種の元素であり、Rは、希土類元素(Yを含む)およびBiから選択される少なくとも1種の元素であってLaを必ず含み、MはZnおよびCdから選択される少なくとも1種の元素であり、

x、yおよびzはモル比を表わし、

$$0.04 \leq x \leq 0.45,$$

$$0.04 \leq y \leq 0.45,$$

$$0.7 \leq z \leq 1.2$$

である)で表わされる六方晶マグネツプランバイト型フェライトの主相を有する磁石粉末。

(2)

$$0.8 \leq x/y \leq 1.5$$

である上記(1)の磁石粉末。

(3) 前記R中においてLaの占める割合が40原子%以上である上記(1)または(2)の磁石粉末。

(4) B_2O_3 を0.5重量%以下含む上記(1)～(3)のいずれかの磁石粉末。

(5) 飽和磁化が72 emu/g以上である上記(1)～(4)のいずれかの磁石粉末。

(6) 平均粒径が1 μm以下である上記(1)～

(5)のいずれかの磁石粉末。

(7) 上記(1)～(6)のいずれかの磁石粉末を焼結した焼結磁石。

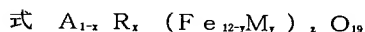
(8) 残留磁束密度が4.5 kG以上である上記(7)の焼結磁石。

(9) 平均結晶粒径が1 μm以下である上記(7)または(8)の焼結磁石。

(10) 上記(1)～(6)のいずれかの磁石粉末を含むボンディッド磁石。

(11) 上記(1)～(6)のいずれかの磁石粉末を含む磁気記録媒体。

(12)



(上記式において、Aは、Sr、Ba、CaおよびPbから選択される少なくとも1種の元素であり、Rは、希土類元素(Yを含む)およびBiから選択される少なくとも1種の元素であってLaを必ず含み、MはZnおよびCdから選択される少なくとも1種の元素であり、x、yおよびzはモル比を表わし、

$$0.04 \leq x \leq 0.45,$$

$$0.04 \leq y \leq 0.45,$$

$$0.7 \leq z \leq 1.2$$

である)で表わされる六方晶マグネツプランバイト型フェライト相を含む薄膜磁性層を有する磁気記録媒体。

【0009】

【作用および効果】本発明では、上記式に示されるように、SrフェライトやBaフェライト等のM型フェライトにおいて、FeをZn等の元素Mで置換すると共に、SrやBa等の元素AをLa等の元素Rで置換する。本発明において、このような元素置換を行なう理由は以下のとおりである。

【0010】M型フェライト中の鉄イオン(Fe^{3+})の格子点位置(サイト)は、図17に示されるように5種類ある。各サイトの Fe^{3+} は、「上向き」または「下向き」のスピン磁気モーメント(5 μB)をもっており、それぞれ酸素イオン(O^{2-})を介して超交換相互作用により結合している。このうち4f₁サイトの Fe^{3+} は下向きの磁気モーメントをもち、しかも O^{2-} に対して唯一4配位となっている。したがって、例えばZn²⁺やCd²⁺のような4配位位置への嗜好性が強く、かつ磁気モーメントのない(または小さい)イオンを4f₁サイトの Fe^{3+} と置換できれば、下向きの磁気モーメントが減少し飽和磁化が増大すると考えられる。

【0011】しかし、Zn²⁺やCd²⁺単独ではM型フェライト中の Fe^{3+} を置換することはできない。例えばZnOやCdOを単独で添加すると、通常、W型フェライト等のM型フェライトとは異なった相を形成してしまう。これは、Zn²⁺のイオン半径(0.74 Å)およびCd²⁺のイオン半径(0.92 Å)は Fe^{3+} のイオン半径(0.79 Å)に近いが、ZnおよびCdはFeと価数が異なるためと考えられる。ZnやCdを含んだW型フェライトは一般的にM型フェライトよりも飽和磁化が高いが、異方性定数(K_1)および異方性磁場(H_A)が低いため、2 kOe以上のHcJを得ることが困難であり、(BH)_{max}も低くなってしまう。

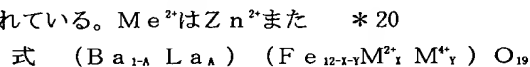
【0012】本発明では、このような価数の違いを補償するために、所定量のZnおよび/またはCdに加えて上記元素Rを所定量添加し、これによりM型フェライトにおいてZn置換やCd置換を実現して飽和磁化向上を達成し、従来よりも高いBrおよび(BH)_{max}を実現した。具体的には、本発明において元素AとしてSrまたはBaを主体とする焼結磁石では、従来、実質的に不可能であると考えられていた4.5 kG以上のBrを得ることができる。また、同様に不可能であると考えられていた4.8 MGOe以上の(BH)_{max}を得ることができ、4.9 MGOe以上の(BH)_{max}を得ることもできる。また、磁石粉末の磁気特性としては、72 emu/g以上の飽和磁化を得ることができる。

【0013】また、本発明の磁石は、焼成温度や焼成雰

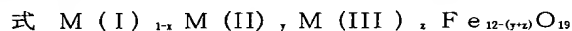
囲気等の焼成条件の変動による磁気特性の変化が少ない。このため、例えば、連続焼成用のガス炉などのように酸素分圧や焼成温度の変動を抑えることが難しい焼成装置を用いた場合でも、磁気特性の揃った磁石を量産することができる。

【0014】本発明は、上記磁石粉末がバインダ中に分散された磁性層を有する塗布型磁気記録媒体も包含する。また、本発明は、上記磁石と同様な六方晶マグネトプランバイト型フェライト相を有する薄膜磁性層をもつ磁気記録媒体も包含する。これらいずれの場合でも、高残留磁束密度を活かして高出力および高S/Nの磁気記録媒体が実現する。また、本発明の磁気記録媒体は、垂直磁気記録媒体として利用できるので、記録密度を高くすることができる。また、本発明の磁気記録媒体は、光磁気記録も可能である。

【0015】ところで、J. Phys. Chem. Solids Pergamon Press 1958. Vol. 4. pp. 217-222 (以下、文献1)は、 $BaFe_{12}O_{19}$ に対する添加元素に関するものであるが、その最後に $Ba_{1-x}Me^2_xLa^3_xFe^{3+}_{12-x}O_{19}$ 型の化合物について触れられている。Me²⁺はZn²⁺また



($A \equiv X-Y$, $X > Y$) で表わされるフェライトが記載されている。2価の金属イオンであるM²⁺にはZn²⁺およびCd²⁺も含まれるが、このフェライトは4価イオンが必須なので、本発明の磁石の組成とは明らかに異なる。また、Zn²⁺やCd²⁺を使用した実施例もない。文献3の実施例では、飽和磁化は最大で52.1 emu/g に ※

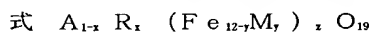


($x=0 \sim 0.5$, $y=0 \sim 1.5$, $z=0 \sim 1.5$, $y+z=0 \sim 3$, $x+y+z \geq 1$, M(I)はBa、Sr、希土類金属等、M(II)はFe(II)、Mn、Co、Ni、Zn、Cu、Cd、Mg、Sn(II)、M(III)はTi、Zr等)で表わされる微粉末磁性ヘキサフェライトが記載されている。しかし、文献4には、ZnやCdを添加した実施例は記載されておらず、ZnやCd添加により飽和磁化が向上する旨の記載もない。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

【0020】本発明の磁石粉末は、

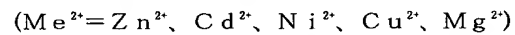
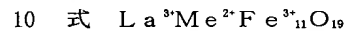


で表わされる六方晶マグネトプランバイト型フェライトの主相を有する。上記式において、Aは、Sr、Ba、CaおよびPbから選択される少なくとも1種の元素である。Aとしては、SrおよびBaの少なくとも1種が好ましく、Srが特に好ましい。

【0021】Rは、希土類元素(Yを含む)およびBiから選択される少なくとも1種の元素である。Rには、Laが必ず含まれる。R中においてLaの占める割合は、好ましくは40原子%以上、より好ましくは70原

*はMg²⁺であり、Laは価数の補償のための元素である。文献1記載の化合物は本発明の磁石のフェライト相の組成と重なるが、文献1には $Me^{2+}=Zn^{2+}$ としたときの飽和磁化向上についての記述は一切なく、xの範囲についての記載もなく、 $Me^{2+}=Mg^{2+}$ のときに測定値の減少が生じた旨の記述があるだけである。

【0016】Indian Journal of Pure & Applied Physics Vol. 8, July 1970, pp. 412-415 (以下、文献2)には、



で表わされるフェライトが記載されているが、このフェライトの室温での飽和磁化は特に高いものではなく、最高でも53 cgs unit ($Me^{2+}=Ni^{2+}$) にすぎない。このフェライトの飽和磁化の低さは、組成が本発明範囲を外れている(BaやSrを含まない)ためと考えられる。

【0017】特開昭62-252325号公報(以下、文献3)には、

※すぎない。また、文献3では、水熱合成により磁気記録用の置換型Baフェライトを製造する際に結晶性を改善することを目的としており、高飽和磁化の磁石を製造することを目的とする本発明とはこの点でも異なる。

【0018】特開平2-258634号公報(以下、文献4)には、

★子%以上であり、飽和磁化向上のためにはRとしてLaだけを用いることが最も好ましい。これは、六方晶M型フェライトに対する固溶限界量を比較すると、Laが最も多いためである。したがって、Laの占める割合が低すぎると、飽和磁化が低くなってしまふ。ただし、Biを併用すれば仮焼温度および焼結温度を低くすることができるので、生産上有利である。

【0022】MはZnおよびCdから選択される少なくとも1種の元素である。M中におけるZnとCdとの比率は特に限定されないが、Cdには毒性があるため、工業生産上、やや扱いにくい。

40 【0023】上記式においてx、yおよびzはモル比を表わし、

$$0.04 \leq x \leq 0.45,$$

$$0.04 \leq y \leq 0.45,$$

$$0.7 \leq z \leq 1.2$$

である。xおよびyについては、好ましくは0.05以上、より好ましくは0.1以上、さらに好ましくは0.15以上であり、また、好ましくは0.45未満、より好ましくは0.42以下、さらに好ましくは0.4以下、最も好ましくは0.35以下である。zについては、好ましくは

$$0.8 \leq z \leq 1.1$$

であり、より好ましくは

$$0.9 \leq z \leq 1.05$$

である。

【0024】上記式において、 x が小さすぎると六方晶フェライトに対する元素Mの固溶量が少なくなり、飽和磁化向上効果が不十分となる。 x が大きすぎると六方晶フェライト中に元素Rが置換固溶できなくなり、例えば元素Rを含むオルソフェライトが生成して飽和磁化が低くなってしまふ。 y が小さすぎると飽和磁化向上効果が不十分となる。 y が大きすぎると六方晶フェライト中に元素Mが置換固溶できなくなる。また、元素Mが置換固溶できる範囲であっても、異方性定数(K_1)や異方性磁場(H_A)の劣化が大きくなってしまふ。 z が小さすぎると元素Aおよび元素Rを含む非磁性相が増えるため、飽和磁化が低くなってしまふ。 z が大きすぎると α -Fe₂O₃相または元素Mを含む非磁性スピネルフェライト相が増えるため、飽和磁化が低くなってしまふ。

【0025】また、

$$0.8 \leq x/y \leq 1.5,$$

好ましくは

$$0.9 \leq x/y \leq 1.4$$

である。 x/y が小さすぎても大きすぎても元素Rと元素Mとの価数の平衡がとれなくなり、W型フェライト等の異相が生成しやすくなる。元素Mは2価であるから、元素Rが3価イオンである場合、理想的には $x/y=1$ である。

【0026】主相組成を表わす前記式において、A_{1-x}R_xに対するOのモル比は1.9となっているが、これは、Rがすべて3価であって、かつ $x=y$ 、 $z=1$ のときの化学量論組成比を示したものであり、Rの種類や x 、 y 、 z の値によって、Oのモル比(化学量論組成比)は当然異なってくる。ただし、本明細書では、Oのモル数は、Rの種類や x 、 y 、 z の値によらず仮に1.9と表示してある。なお、実際のOのモル比は化学量論組成比から偏倚していてもよい。

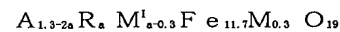
【0027】RおよびMは粒界部分に集まることはなく、例えばTEM-EDSにより粒界/粒内の存在比率(原子比)を求めると、通常、Rは0.5~2程度、Mは0.3~3程度である。

【0028】主相の組成は、蛍光X線定量分析などにより測定することができる。

【0029】本発明の磁石粉末には、B₂O₃が含まれていてもよい。B₂O₃を含むことにより仮焼温度および焼結温度を低くすることができるので、生産上有利である。B₂O₃の含有量は、磁石粉末全体の0.5重量%以下であることが好ましい。B₂O₃含有量が多すぎると、飽和磁化が低くなってしまふ。

【0030】磁石粉末中には、Na、KおよびRbの少なくとも1種が含まれていてもよい。これらをそれぞれ

Na₂O、K₂OおよびRb₂Oに換算したとき、これらの含有量の合計は、磁石粉末全体の3重量%以下であることが好ましい。これらの含有量が多すぎると、飽和磁化が低くなってしまふ。これらの元素をM'で表わしたとき、主相中においてM'は例えば



の形で含有される。なお、この場合、 $0.3 < a \leq 0.5$ であることが好ましい。 a が大きすぎると、飽和磁化が低くなってしまふ他、焼成時に元素M'が多量に蒸発してしまふという問題が生じる。

【0031】本発明の磁石粉末は、平均粒径が1 μ m以下であることが好ましく、0.5~1 μ mであることがより好ましい。平均粒径が大きすぎると、磁石粉末中の多磁区粒子の比率が高くなってHcJが低くなり、平均粒径が小さすぎると、磁場中成形時の配向性や成形性が悪くなる。

【0032】本発明の磁石粉末は、通常、磁石粉末をバインダで結合したボンディッド磁石に用いられる。

【0033】次に、本発明の磁石粉末を製造する方法を説明する。

【0034】本発明の磁石粉末は、原料粉末として、通常、酸化鉄粉末と元素Aを含む粉末と元素Rを含む粉末と元素Mを含む粉末とを用い、これらの粉末の混合物を仮焼することにより製造する。元素Aを含む粉末、元素Rを含む粉末および元素Mを含む粉末としては、酸化物、または焼成により酸化物となる化合物、例えば炭酸塩、水酸化物、硝酸塩等のいずれであってもよい。原料粉末の平均粒径は特に限定されないが、特に酸化鉄は微細粉末が好ましく、一次粒子の平均粒径が1 μ m以下、特に0.5 μ m以下であることが好ましい。なお、上記の原料粉末の他、必要に応じて上記したB₂O₃等や、他の化合物、例えばSi、Ca、Pb、Al、Ga、Cr、Sn、In、Co、Ni、Ti、Mn、Cu、Ge、Nb、Zr、Li等を含む化合物を添加してもよい。

【0035】仮焼は、空気中において例えば1000~1350℃で1秒間~10時間、特に1秒間~3時間程度行えばよい。

【0036】このようにして得られた仮焼体は、実質的にマグネトプランバイト型のフェライト構造をもち、その一次粒子の平均粒径は、好ましくは1 μ m以下、より好ましくは0.1~1 μ m、さらに好ましくは0.1~0.5 μ mである。平均粒径は走査型電子顕微鏡により測定すればよい。

【0037】次いで、通常、仮焼体を粉碎ないし解砕して磁石粉末とする。そして、この磁石粉末を樹脂、金属、ゴム等の各種バインダと混練し、磁場中または無磁場中で成形する。その後、必要に応じて硬化を行なってボンディッド磁石とする。

【0038】また、磁石粉末をバインダと混練して塗料

10

20

30

40

50

化し、これを樹脂等の基体表面に塗布し、必要に応じて硬化することにより磁性層を形成すれば、塗布型の磁気記録媒体とすることができる。

【0039】本発明の焼結磁石は、上記仮焼体を焼結したものであり、磁石粉末と同様に上記式で表わされる六方晶マグネトプランバイト型フェライトの主相を有する。焼結磁石は、以下の手順で製造することが好ましい。

【0040】まず、上記仮焼体を粉砕する。仮焼体を粉砕する工程では、仮焼体に結晶歪を導入してHcBを小さくすることが好ましい。仮焼体粒子が微細化（単磁区粒子化）してHcJおよびHcBが大きくなると、粒子間に磁氣的な力が働き、これによって仮焼体粒子が凝集しやすくなる。この結果、磁場による異方性化が妨げられる。仮焼体粒子間の吸引力（凝集力）は、粒子の表面の磁束密度の二乗に比例する。仮焼体粒子1個のヒステリシスループにおけるHcBが大きいかほど表面磁束密度は大きくなり、その結果、凝集力が大きくなる。したがって、仮焼体粒子の凝集力を弱めるためには、結晶歪の導入によりHcBを小さくし第二象限の角型性を小さくするほど有利である。これにより、磁場配向時に高い配向度が得られるようになる。粒子に導入された歪は、磁場中成形後の焼成工程で除去されるので、高い磁気特性をもつ焼結磁石を得ることができる。

【0041】なお、結晶歪により仮焼体粒子のHcJを低下させると、HcJの温度に対する変化量が少なくなるという新たな効果も生じる。HcJの温度係数は、 $-100 \sim +150^{\circ}\text{C}$ において $1 \sim 60 \text{ e}/^{\circ}\text{C}$ 程度まで低減する。このため、歪の導入された粒子からなる粉末は、そのまま磁気記録媒体用の磁性粉としても用いることができる。

【0042】このような結晶歪の導入には、機械的な粉砕が有効である。この場合、まず、乾式粉砕を行なって十分な結晶歪を導入することが好ましい。乾式粉砕には、乾式振動ミル、乾式アトライター（媒体攪拌型ミル）、乾式ボールミル等が使用できるが、特に乾式振動ミルを用いることが好ましい。

【0043】この乾式粉砕では、BET比表面積が2～10倍程度となるまで仮焼体粉末を粉砕し、例えば（206）面の結晶歪を $3 \times 10^{-4} \sim 7 \times 10^{-4}$ 程度導入する。この際、乾式粉砕粉の平均粒径は $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 程度、BET比表面積は $4 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度であることが好ましい。

【0044】次いで、通常はこの乾式粉砕粉を湿式粉砕する。この湿式粉砕により、BET比表面積が1～4倍程度、特に1～3倍程度となるようにし、平均粒径を $0.1 \sim 0.8 \mu\text{m}$ 、BET比表面積を $6 \sim 12 \text{ m}^2/\text{g}$ とする。この湿式粉砕でも結晶歪は増加し、仮焼体粒子の歪量は、通常、 10^{-4} 以上となる。なお、乾式粉砕を省略して湿式粉砕のみによってもこのような歪量としてH

cJを低下させることができるので、湿式粉砕のみを行なってもよい。また乾式粉砕のみを行なってもよい。この湿式粉砕には、ボールミル、アトライター、振動ミル等が好ましく使用される。

【0045】この湿式粉砕において用いる溶媒は、水等の水系溶媒であってもよいが、好ましくは非水系溶媒を用いる。非水系溶媒としては、通常の各種有機溶媒、例えば、炭化水素、例えば、ヘプタン、工業ガソリン、燈油、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、テレピン油等；ハロゲン化炭化水素類、例えば、1, 2-ジブロモエタン、テトラクロロエチレン、パークロロエチレン、ジクロロペンタン、モノクロロベンゼン等；1価アルコール類、フェノール類、エーテル類、例えば、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、シクロヘキサノール、フェノール、n-ブチルエーテル等；酸類、エステル類、例えば、酢酸ブチル等；多価アルコールとそのエーテル、エステル類、例えば、エチレングリコール等；アルデヒド類、アセタール類、ケトン類、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等；シリコーン油系、例えば低粘度のシリコーン油；含窒素化合物類、例えば、エチレンジアミン等；硫黄化合物、例えば、二硫化炭素等；塗料シンナー類、例えば、ラッカーシンナー等、あるいはこれらの混合物が使用可能である。これら非水系溶媒の 20°C での粘度は、好ましくは $0.3 \sim 3 \text{ cps}$ 、より好ましくは $0.3 \sim 2.0 \text{ cps}$ 、さらに好ましくは $0.4 \sim 1.5 \text{ cps}$ である。このような粘度の溶媒を用いることにより、成形性や成形体の配向度が格段と向上する。非水系溶媒の 20°C での蒸気圧は、好ましくは $0.1 \sim 200 \text{ mmHg}$ 、より好ましくは $1 \sim 200 \text{ mmHg}$ であり、その沸点は、好ましくは $50 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $50 \sim 200^{\circ}\text{C}$ である。また湿式粉砕に際し、非水系溶媒がスラリーの $10 \sim 90$ 重量%程度を占め、仮焼体粉末がスラリーの $10 \sim 90$ 重量%を占めることが好ましい。

【0046】このような湿式粉砕において、スラリーには界面活性剤の1種以上を添加することが好ましい。界面活性剤の添加量は、仮焼体粉末に対し、好ましくは $0.1 \sim 5.0$ 重量%、より好ましくは $0.3 \sim 3.0$ 重量%である。この界面活性剤は、一般に両親媒性であり、仮焼体粒子表面に吸着可能な親水性基と、非水系溶媒に親和性のある親油性基（疎水性基）とを有する。界面活性剤の溶解度パラメータ（SP値）は、非水系溶媒のSP値と近似していることが好ましい。また、界面活性剤は、添加したものの実質的に全量が、スラリー中で仮焼体粒子に吸着するものであることが好ましい。このように界面活性剤を添加することにより、湿式粉砕後のスラリー中で仮焼体粉末の一次粒子はきわめて良好に分散するので、これを湿式磁場中成形すれば著しく高い配向度が得られる。

【0047】界面活性剤としては、カチオン型、アニオン型、ノニオン型、両性型のいずれであってもよいが、特に、カルボン酸またはその塩、例えばステアリン酸、オレイン酸、ステアリン酸Zn、ステアリン酸Ca、ステアリン酸Sr、ステアリン酸Ba、ステアリン酸Mg、ステアリン酸Al、オレイン酸Zn、オレイン酸Ca、オレイン酸Sr、オレイン酸Ba、オレイン酸Mg、オレイン酸Al、オレイン酸アンモニウムなどの炭素原子数4〜30程度の飽和または不飽和の脂肪酸またはその塩の1種以上を含むものが好ましい。これらのうち、特に脂肪酸、より好ましくはステアリン酸のCa塩の使用は、配向性が損われることなく成形時の脱溶剤性が改善されて成形体のクラック発生が防止されるので有利である。これは、例えば3.0g/cm³から2.8g/cm³に成形体密度が低下して、溶剤が抜けやすくなるためであると考えられる。また、フェライトに添加する可能性のある元素、例えばCa、Ba、Sr、Al、Cr、Ga、Cu、Zn、Mn、Co、Ti等を含む有機物

(上記の脂肪酸の金属塩等)を添加することにより、これらの元素を仮焼体粒子の周囲に高分散させることも可能である。この他、スルホン酸またはその塩；硫酸エステルまたはその塩；リン酸エステルまたはその塩；脂肪族アミン塩あるいはその四級アンモニウム；芳香族四級アンモニウム塩；ピリジニウム塩；イミダゾリニウム塩；ペタイン；アミノカルボン酸塩；イミダゾリン誘導体；天然界面活性剤の少なくとも1種なども好ましく使用される。

【0048】このような界面活性剤を添加して湿式粉碎すれば、湿式粉碎後のスラリーをそのまま用いて湿式成形することができる。なお、界面活性剤の一部または全部は、湿式成形に先立って行なわれたり、それ単独で行なわれたりする仮焼体の乾式粉碎時に添加してもよい。また、界面活性剤の一部または全部は、非水系溶媒スラリーの湿式粉碎後に添加してもよい。また、乾式粉碎後に界面活性剤と非水系溶媒とを加えて湿式成形用のスラリーを調製してもよい。いずれの場合も湿式磁場成形時にスラリー中に界面活性剤が存在するので、成形体の配向度向上効果が実現する。なお、各段階における界面活性剤の添加量は特に限定されず、最終的に、湿式成形時のスラリー中において前記添加量となるように設定すればよい。

【0049】湿式粉碎に、水系溶媒、特にその取扱い性等の点から好ましくは水または水を含む混合溶媒を用いるときには、湿式粉碎時のスラリー中の仮焼体は10〜70重量%程度とすることが好ましい。ただし、水スラリーに界面活性剤を添加して湿式成形しても成形体の配向度向上は望めないのが、湿式粉碎に水系溶媒を用いる場合には、湿式成形の前に非水系溶媒と溶媒置換することが好ましい。溶媒置換を行なうには、例えば仮焼体を磁氣的に保持した状態でデカンテーションを行なったり

すればよい。なお、この湿式成形に際しても、前もって乾式粉碎を行なうこともできる。

【0050】このように水系の溶媒を用いて湿式粉碎を行ない、その後、溶媒置換を行なう場合、湿式成形時には前記の添加量にて界面活性剤が存在している必要がある。このためには、乾式粉碎時、湿式粉碎時、最終スラリー調製時のいずれか1つの段階で界面活性剤を添加すればよい。以上いずれの場合であっても、湿式成形用スラリーは、非水系溶媒量が5〜30重量%程度、仮焼体粉末量は70〜95重量%程度であるように調整する。

【0051】このようにして界面活性剤を含む非水系溶媒スラリーを調製した後、スラリー中の非水系溶媒を除去しながら磁場中成形を行なう。溶媒除去は常法に従い例えば減圧強制除去によればよく、成形圧力は0.1〜0.5ton/cm²程度、印加磁場は5〜15kG程度とする。成形体の配向度(I_r/I_s)は、75%以上、例えば78〜86%となる。そしてこのような高配向度は、非水系溶媒と界面活性剤との併用によって初めて実現し、界面活性剤を水スラリーに添加しても高配向は得られない。

【0052】なお、成形体中には、フェライト仮焼体粉末の他に、各種添加成分が含まれていてもよい。添加成分としては、例えばSi、Ca、Ba、Sr等を含む化合物などである。元素AがSrまたはBaを主体とするときには、残留磁束密度向上の点からSiおよびCaを添加することが好ましい。これらの化合物は、通常、酸化物や炭酸塩として添加される。これらの化合物の添加時期は特に限定されず、仮焼体の粉碎時から成形前までのいずれであってもよいが、特に、仮焼体の粉碎時、通常は粉碎工程の初期に添加することが好ましい。これらの化合物を粉末として添加するときの平均粒径は、0.01〜5μm程度とすることが好ましい。これらの添加成分、特にSiおよびCaは、磁石中において粒界成分として存在し、例えばTEM-EDSにより粒界/粒内の存在比率(原子比)を求めると、通常、10〜100程度となる。

【0053】磁場中成形後、脱脂を行なう。脱脂工程では、成形体を空气中または窒素中にて100〜500℃の温度で熱処理し、添加した界面活性剤を分解除去する。

【0054】次いで、この成形体を空气中で1150〜1250℃、特に1160〜1220℃の温度で0.5〜3時間程度焼結して、焼結磁石とする。

【0055】焼結磁石の平均結晶粒径は、好ましくは1μm以下、より好ましくは0.5〜1.0μm程度である。結晶粒径は走査型電子顕微鏡によって測定することができる。

【0056】なお、前記成形体をクラッシャー等を用いて解砕し、ふるい等により平均粒径が100〜700μm程度となるように分級して磁場配向顆粒を得、これを

乾式磁場成形した後、焼結することにより焼結磁石を得てもよい。

【0057】また、上記した界面活性剤を用いずに、粉碎による機械的歪の導入だけを行なうこともできる。粉碎は前記のとおり乾式粉碎や湿式粉碎によって行なうが、湿式粉碎に用いる溶媒としては、取扱いの容易さの点で水または水を含む混合溶媒が好ましい。この湿式粉碎に際しては、溶媒がスラリー中の10～90重量%程度、特に水スラリーでは30～90重量%を占めることが好ましく、仮焼体粉末がスラリー中の10～90重量%、特に水スラリーでは10～70重量%を占めることが好ましい。

【0058】湿式粉碎後、このスラリーをそのまま用いて湿式成形することができる。また、上記のとおり、湿式成形に先立って仮焼体粉末の乾式粉碎を行なってもよい。また、乾式粉碎後に溶媒を加えて湿式成形用のスラリーを調製してもよい。また、湿式粉碎と湿式成形とに異なる溶媒を用いてもよい。以上いずれの場合であっても、湿式成形用スラリーは、水等の溶媒量が5～30重量%程度、仮焼体粉末量が70～95重量%程度となるように調整することが好ましい。

【0059】なお、湿式粉碎に水系溶媒を用いる場合、スラリー中には分散剤を添加することもできる。

【0060】本発明には、薄膜磁性層を有する磁気記録媒体も包含される。この薄膜磁性層は、上記した本発明の磁石粉末や焼結磁石と同様に、上記式で表わされる六方晶マグネトプランバイト型フェライト相を有する。

【0061】薄膜磁性層の形成には、通常、スパッタ法を利用することが好ましい。スパッタ法を用いる場合、上記焼結磁石をターゲットとして用いてもよく、少なくとも2種の酸化物ターゲットを用いる多元スパッタ法を利用してもよいが、Znは他の元素と比べ蒸発しやすいので、ターゲット中の含有量を蒸発量に応じてやや多くしておくことが好ましい。スパッタ膜形成後、六方晶マグネトプランバイト構造を形成するために、通常、熱処理を施す。

【0062】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

【0063】＜実施例1：磁石粉末（R-M置換量による比較）＞原料としては、次のものを用いた。 Fe_2O_3 粉末（一次粒子径 $0.3\mu\text{m}$ ）、 SrCO_3 粉末（一次粒子径 $2\mu\text{m}$ ）、 ZnO 粉末（一次粒子径 $0.3\mu\text{m}$ ）、 La_2O_3 粉末（純度99.9%）

【0064】上記原料を主相組成が



（ $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$ ）となるように配合し、さらに、 SiO_2 粉末（一次粒子径 $0.01\mu\text{m}$ ）および CaCO_3 粉末（一次粒子径 $1\mu\text{m}$ ）を上記原料に対してそれぞれ0.2重

量%および0.15重量%添加して混合した。得られた混合物を湿式アトライターで2時間粉碎し、乾燥して整粒した後、空气中において 1200°C で3時間仮焼して、粉末状の仮焼体（磁石粉末）を得た。なお、主相組成は、蛍光X線定量分析により測定した。

【0065】これらの仮焼体についてX線回折を行なったところ、 $x \leq 0.4$ ではM型フェライト単相であったが、 $x=0.5$ ではM型フェライト相に加え $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相および LaFeO_3 相が混在し、 $x=0.6$ ではさらにスピネル相が混在していた。

【0066】これらの仮焼体の飽和磁化 σ_s および保磁力 H_cJ を、試料振動式磁力計（VSM）で測定した。結果を図1に示す。図1から、置換量 $x=0.1 \sim 0.4$ の範囲で σ_s が高くしかも H_cJ の劣化が小さくなることがわかる。

【0067】図2に、置換量 $x=0.3$ のときの温度－磁化曲線を示す。この磁化曲線は、仮焼体を着磁後、昇温しながら磁化を測定することにより作成した。図2に示されるように、X線回折では単相であっても温度－磁化曲線が2段になる、すなわちキュリー温度が2つ（ T_{c1} および T_{c2} ）存在し得ることがわかる。これは、局所的に La や Zn が置換されていない部分が残っているためと考えられる。図3に、低温側のキュリー温度 T_{c1} および高温側のキュリー温度 T_{c2} と、置換量 x との関係を示す。図3では x の増加に伴って T_{c1} が単調に減少しているの、添加した La および Zn が置換固溶していることがわかる。

【0068】 $x=0.3$ の仮焼体を走査型電子顕微鏡で観察すると、その平均一次粒子径は $0.43\mu\text{m}$ であった。

【0069】＜実施例2－1：焼結磁石（R-M置換量による比較）＞実施例1の仮焼体に対し、上記 SiO_2 を0.4重量%および上記 CaCO_3 を1.25重量%添加し、乾式振動ミルにより、仮焼体の比表面積が $7\text{m}^2/\text{g}$ となるまで粉碎を行なった。

【0070】次いで、非水系溶媒としてキシレンを用い、界面活性剤としてオレイン酸を用いて、ボールミル中で仮焼体粉末を湿式粉碎した。オレイン酸は、仮焼体粉末に対して1.3重量%添加した。スラリー中の仮焼体粉末は、33重量%とした。粉碎は、比表面積が $8 \sim 9\text{m}^2/\text{g}$ となるまで行なった。

【0071】以上の粉碎により仮焼体粉末に粉碎歪が導入され、仮焼体粉末の H_cJ は粉碎前の $40 \sim 60\%$ まで減少した。

【0072】次に、粉碎スラリーを遠心分離器によりスラリー中の仮焼体粉末の濃度が $80 \sim 85$ 重量%になるように調整した。このスラリーから溶媒を除去しつつ、約 13kG の高さ方向磁場中で直径 30mm 、高さ 15mm の円柱状に成形した。成形圧力は $0.4\text{ton}/\text{cm}^2$ とした。

【0073】次に、成形体を $100 \sim 300^\circ\text{C}$ で熱処理

してオレイン酸を十分に除去した後、空气中で昇温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{分間}$ 、最高温度 1220°C で1時間焼成し、焼結体を得た。得られた焼結体の上下面を加工した後、磁気特性を評価した。結果を図4に示す。図4から、 $x = 0.1 \sim 0.4$ の範囲で高特性、すなわち 4.5 kG 以上の B_r および/または 4.8 MG0e 以上の $(BH)_{\text{max}}$ が得られることがわかる。

【0074】図5に、トルクメータから求めた異方性磁場 (H_A) および飽和磁化の温度特性 ($\Delta\sigma_s/\Delta T$) と、置換量 x との関係を示す。 $x = 0.1 \sim 0.4$ では、 H_A が約 17 kOe 以上であり、 Zn_2 W型フェライトなどに比べ高い。また、 $x = 0.1 \sim 0.4$ では、 $\Delta\sigma_s/\Delta T$ の絶対値が $0.20\%/^{\circ}\text{C}$ 以下であり、温度特性の劣化は小さい。

【0075】なお、 $x = 0.3$ のときの焼結体の平均結晶粒径は $0.9\text{ }\mu\text{m}$ であり、 $x = 0.3$ のときの単磁区臨界径 ($0.8\text{ }\mu\text{m}$) とほぼ同じであった。

【0076】また、置換量 x を0または 0.3 とし、焼成温度を 1210°C とし、焼成雰囲気中の酸素分圧を $0.05 \sim 1$ 気圧の範囲で変更して焼結体を作製し、磁気特性を調べた。結果を、図6に示す。図6では、 $x = 0$ のときよりも $x = 0.3$ のときのほうが酸素分圧変化による H_{cJ} および H_k/H_{cJ} の変動が小さいことがわかる。すなわち、 $La-Zn$ 置換を行うことにより、焼成雰囲気の変動の影響を受けにくくなることが明らかである。

【0077】＜実施例2-2：焼結磁石（焼成条件を最適化したときの $R-M$ 置換量による比較）＞主相組成が $Sr_{1-x}La_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$

($x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.45, 0.5$) となるように配合した以外は実施例1と同様にして仮焼体を製造し、次いで、実施例2-1と同様にして焼結体を製造した。焼成は実施例2-*

表 1

位置	TEM-EDS定量分析結果 (原子%)					
	Fe	Sr	Si	Ca	Zn	La
(1)	33.8	2.3	1.4	0.1	0.5	1.4
(2)	9.3	3.8	16.9	7.0	0.4	1.1

【0082】表1から、 La および Zn が粒界に偏在する元素ではないことがわかり、結晶粒内において他の元素を置換している可能性が示唆される。また、 Si および Ca が粒界に偏在する元素であることがわかる。

【0083】＜実施例3：焼結磁石（ R の種類による比較）＞主相の組成を



※

* 1と同様に、空气中で昇温速度を $5^{\circ}\text{C}/\text{分間}$ として1時間行ったが、焼成時の最高温度は $1180 \sim 1220^{\circ}\text{C}$ の範囲内で適宜変更して、各組成において最も高い最大エネルギー積 $(BH)_{\text{max}}$ が得られるようにした。

【0078】得られた焼結体の上下面を加工した後、磁気特性を評価した。結果を図7、図8に示す。これらの図から、焼成条件を最適化することにより、 $0.05 \leq x \leq 0.45$ の範囲において高飽和磁化および高残留磁束密度が得られ、かつ H_{cJ} の劣化が少なく、角形比 H_k/H_{cJ} が高くなることがわかる。 x 増大に伴って H_{cJ} は低下しているが、例えばスピーカ用磁石に適用する場合や、モータ用であっても逆磁界がそれほど大きくない磁石に適用する場合には、 B_r が高いことが重要であり、 H_{cJ} は図示される程度の値で十分である。また、置換量が微量 ($x = 0.05$) でも、 B_r は著しい向上をみせている。

【0079】なお、 H_k は、 $4\pi I-H$ 磁気ヒステリシスループの第2象限において磁化が残留磁化の90%になるときの外部磁界強度である。 H_k が低いと高い最大エネルギー積が得られない。 H_k/H_{cJ} は磁石性能の指標となるものであり、 $4\pi I-H$ 磁気ヒステリシスループの第2象限における角張りの度合いを表わす。結晶粒径の分布がシャープであれば、 H_k/H_{cJ} は大きくなる。

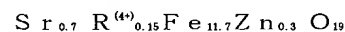
【0080】主相組成が $x = 0.3$ で、焼成時の最高温度が 1220°C であった焼結体の断面の透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真を、図9に示す。図9の位置 (1)

(結晶粒内) と位置 (2) (結晶粒界) とにおける元素含有率を、TEM-EDSにより分析した。結果を表1に示す。

【0081】

【表1】

※ ($R^{3+} = La^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}$) および



($R^{4+} = Ce^{4+}, Pr^{4+}$) とした以外は実施例2-1

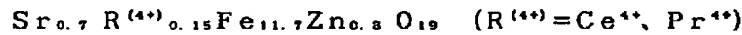
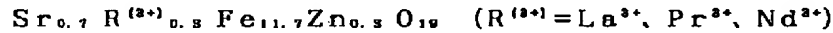
と同様にして焼結体を作製し、磁気特性を調べた。結果を表2に示す。

【0084】

【表2】

表 2

R	付半径 (Å)	Br (kG)	HcB (kOe)	HcJ (kOe)	(BH) _{max} (MGoe)	4πIs (kG)	Ir/Is (%)	Hk/HcJ (%)	密度 (g/cm ³)
La ³⁺	1.14	4.59	2.67	2.74	5.14	4.70	97.5	94.6	5.05
比較例 Ce ⁴⁺	0.92	4.12	2.96	3.03	4.16	4.24	97.3	91.8	5.00
比較例 Pr ³⁺	1.06	4.10	2.14	2.17	4.06	4.19	97.7	96.5	5.10
比較例 Pr ⁴⁺	0.90	4.42	1.87	1.89	4.56	4.51	97.9	95.7	5.05
比較例 Nd ³⁺	1.04	4.09	2.21	2.28	3.89	4.23	96.8	90.3	4.81



【0085】表2から、元素RがLaを含まない場合には良好な磁気特性が得られないことがわかる。

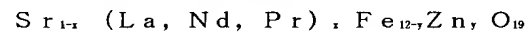
【0086】＜実施例4：焼結磁石（添加元素による比較）＞主相の組成が $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Fe}_{11.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_{19}$ または $\text{Ba}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Fe}_{11.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_{19}$ となるように原料を配合した以外は実施例1と同様にして仮焼体を得た。これらの仮焼体に対し、以下の3種の組み合わせで添加元素を加え、図10および図11に示す温度で焼成した以外は実施例2-1と同様にして焼結体を作製した。

【0087】($\text{SiO}_2 = 0.4$ 重量%) + ($\text{CaCO}_3 = 1.25$ 重量%)、($\text{SiO}_2 = 0.4$ 重量%) + ($\text{SrCO}_3 = 1.85$ 重量%)、($\text{SiO}_2 = 0.4$ 重量%) + ($\text{BaCO}_3 = 2.47$ 重量%)

【0088】これらの焼結体について、磁気特性を測定した。結果を図10および図11に示す。これらの図から、Srフェライト焼結体およびBaフェライト焼結体

*については、Si+Caを添加したときに、総合的に最も高い磁気特性が得られることがわかる。

【0089】＜実施例5：焼結磁石（Laと他のRとの併用）＞実施例1で原料として用いた純度99.9%の La_2O_3 の代わりに、純度70%（モル比での純度は68%、不純物：Nd、Pr）の酸化ランタン（粗ランタン）を用い、主相組成が



において

$$x = 0.20, 0.25, 0.30,$$

$$x/y = 0.92$$

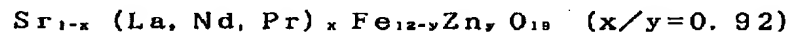
となるように原料を配合し、これ以外は実施例2-1と同様にして焼結体を得た。これらの焼結体の磁気特性を表3に示す。

【0090】

【表3】

表 3

x	Br (kG)	HcB (kOe)	HcJ (kOe)	4πIs (kG)	Ir/Is (%)	Hk/HcJ (%)	(BH) _{max} (MGoe)
0.20	4.52	2.64	2.80	4.61	98.1	90.4	5.01
0.25	4.50	2.51	2.60	4.58	98.1	92.4	4.91
0.30	4.53	1.95	2.03	4.61	98.3	86.2	4.65



【0091】表3から、Laと他のRとを併用した場合でも、十分に高い磁気特性が得られることがわかる。すなわち、Brは4.5kG以上が得られ、HcJは最高で2.8kOeに達している。

【0092】＜実施例6：磁石粉末および焼結磁石（La/Zn比率による比較）＞



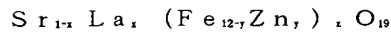
($b = -0.05, -0.025, 0, 0.025,$

※0.05、0.10)となるように原料を配合した以外は実施例1および実施例2-1と同様にして、仮焼体および焼結体を作製した。ただし、焼成温度は1200℃または1220℃とした。仮焼体および焼結体の磁気特性を、それぞれ図12および図13に示す。

【0093】図12および図13では、

$$-0.025 \leq b \leq 0.10$$

※50のときに高い磁気特性が得られている。このとき、



においてxは0.18~0.27となり(zは1.03~0.91となる)、yは0.2であるから、

$$0.9 \leq x/y \leq 1.4$$

のときに高い磁気特性が得られていることがわかる。

【0094】<実施例7：磁石粉末(B₂O₃添加)>主相組成が

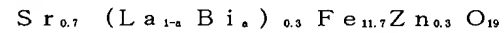


となるように原料を配合し、さらに、含有量が0.1重量%となるようにB₂O₃を添加し、900~1300℃で仮焼した以外は実施例1と同様にして仮焼体を得た。また、比較のためにB₂O₃を含まない仮焼体も作製した。これらの仮焼体について、磁気特性を測定した。結果を図14に示す。図14から、B₂O₃添加により、仮焼温度を100℃程度低くできることがわかる。これは、B₂O₃が低融点物質であるためと考えられる。

【0095】図15に、仮焼体の温度-磁化曲線を示す。図15の上段のグラフ(B₂O₃未添加)と下段のグラフ(B₂O₃添加)との比較から、B₂O₃の添加により高温側のキュリー温度がほぼ消失することがわかる。これは、B₂O₃添加によりLaやZnの固溶が均

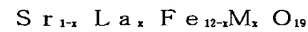
*一化したものと考えられる。

【0096】<実施例8：磁石粉末(Bi添加)>主相組成が



(a=0~1)となるように原料を配合し、800~1300℃で仮焼した以外は実施例1と同様にして仮焼体を得た。これらの仮焼体の磁気特性を、図16に示す。図16から、Bi添加により仮焼温度を低くできることがわかり、特にa=0.01~0.1では、Bi未添加の場合に比べ飽和磁化は一般に向上し、また、保磁力はほとんど劣化しないことがわかる。

【0097】<実施例9：磁石粉末および焼結磁石(Mの種類による比較)>主相組成が



(M=Zn, Mg)

(x=0, 0.3)

となるように原料を配合し、表4に示す温度で焼成した以外は実施例1および実施例2-1と同様にして仮焼体および焼結体を作製し、磁気特性を調べた。結果を表4に示す。

【0098】

【表4】

表 4

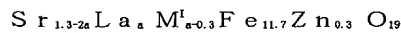
M	x	仮焼体		焼成温度(℃)	焼結体						
		σ _s (emu/g)	H _{cJ} (kOe)		Br(kG)	H _{cB} (kOe)	H _{cJ} (kOe)	4πIs(kG)	Ir/Is(%)	H _k /H _{cJ} (%)	(BH) _{max} (MGoe)
Zn	0.3	72.4	3.30	1220	4.58	2.38	2.44	4.69	97.8	93.6	5.03
Mg	0.3	68.0	3.96	1220	4.36	2.65	2.73	4.46	97.8	92.8	4.63
-	0	71.0	5.20	1200	4.39	3.80	3.92	4.50	97.7	90.0	4.75



【0099】表4から、元素MとしてMgを用いた場合には、飽和磁化が向上しないばかりか無添加のものよりも磁気特性が劣ることがわかる。

【0100】なお、上記実施例においてZnに替えてCdを用いた場合でも、Znを用いた場合と同様な結果が得られた。

【0101】また、主相組成が



(M'=Na, K, Rb)

(0.3<a<0.5)

となるように、焼成時の蒸発量を考慮して乾式配合した以外は実施例1および実施例2-1と同様にして仮焼体および焼結体を作製したところ、実施例1および実施例2-1とほぼ同等の磁気特性が得られた。

【0102】また、上記各実施例で作製した仮焼体を用いてボンディッド磁石を作製した。これらのボンディッド磁石では、置換量xに応じて上記各実施例と同様な結

※果が得られた。

【0103】また、上記各実施例で作製した仮焼体を含む塗布型磁性層を基体上に形成して、磁気カードを作製した。これらの磁気カードでは、置換量xに応じて上記各実施例と同様な結果が得られ、xが本発明範囲内であるときには高出力および高S/Nが得られた。

【0104】また、スパッタ法により薄膜を基体上に形成し、これを熱処理して上記実施例と同様な六方晶マグネトプランバイト型フェライト相を形成して薄膜磁性層とすることにより、磁気記録媒体を作製した。これらの磁気記録媒体では、置換量xに応じて上記各実施例と同様な結果が得られ、xが本発明範囲内であるときには高出力および高S/Nが得られた。

【0105】以上の実施例から、本発明の効果が明らかである。

【図面の簡単な説明】

【図1】LaおよびZnの置換量(x)と仮焼体の磁気

特性との関係を示すグラフである。

【図2】温度と磁化との関係を示すグラフである。

【図3】LaおよびZnの置換量(x)とキュリー温度との関係を示すグラフである。

【図4】LaおよびZnの置換量(x)と焼結体の磁気特性との関係を示すグラフである。

【図5】LaおよびZnの置換量(x)と異方性磁場(H_A)および飽和磁化の温度特性($\Delta\sigma_s/\Delta T$)との関係を示すグラフである。

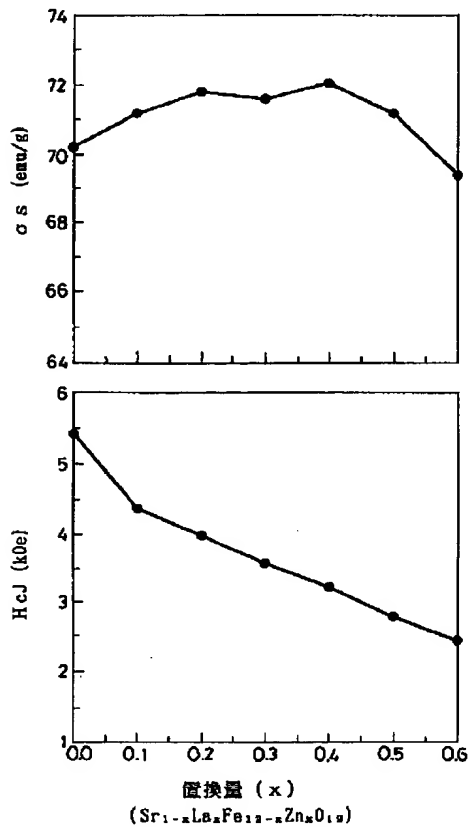
【図6】LaおよびZnの置換量(x)を0または0.3としたときの、焼成雰囲気中の酸素分圧と焼結体の磁気特性との関係を示すグラフである。

【図7】最も高い最大エネルギー積が得られる条件で焼成したときのLaおよびZnの置換量(x)と焼結体の磁気特性との関係を示すグラフである。

【図8】最も高い最大エネルギー積が得られる条件で焼成したときのLaおよびZnの置換量(x)と焼結体の磁気特性との関係を示すグラフである。

【図9】粒子構造を表わす図面代用写真であって、焼結体の透過型電子顕微鏡写真である。

【図1】



* 【図10】La-Zn置換Srフェライト磁石にSi+(Ca, Sr, Ba)を添加したときの磁気特性の変化を示すグラフである。

【図11】La-Zn置換Baフェライト磁石にSi+(Ca, Sr, Ba)を添加したときの磁気特性の変化を示すグラフである。

【図12】 $Sr_{0.8}La_{0.2-x}Fe_{11.8}Zn_{0.2}O_{19}$ におけるbと仮焼体の磁気特性との関係を示すグラフである。

10 【図13】 $Sr_{0.8}La_{0.2-x}Fe_{11.8}Zn_{0.2}O_{19}$ におけるbと焼結体の磁気特性との関係を示すグラフである。

【図14】 B_2O_3 添加が仮焼温度および磁気特性に与える影響を示すグラフである。

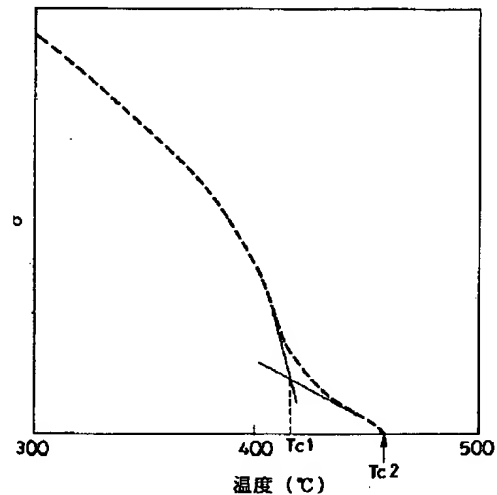
【図15】 B_2O_3 添加がキュリー温度に与える影響を示すグラフである。

【図16】Bi添加が仮焼温度および磁気特性に与える影響を示すグラフである。

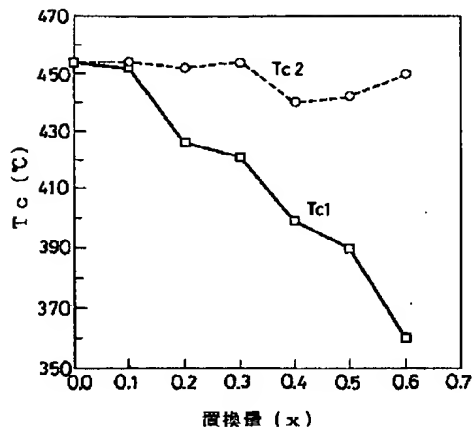
【図17】M型フェライトの結晶構造を表わす模式図である。

* 20

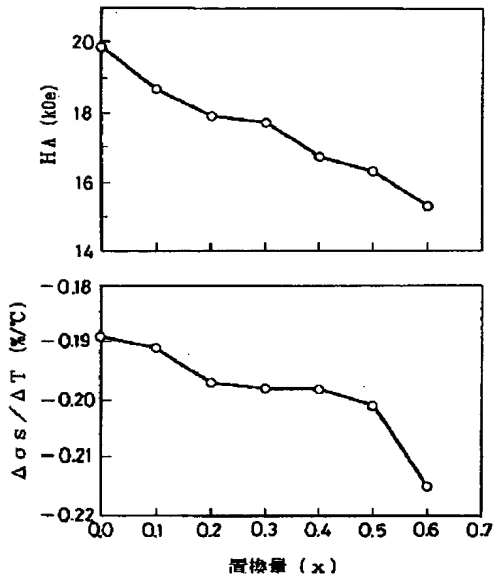
【図2】



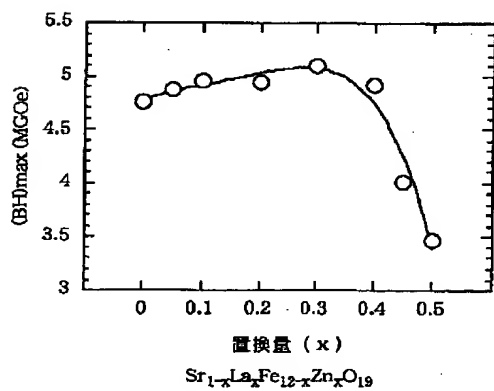
【図3】



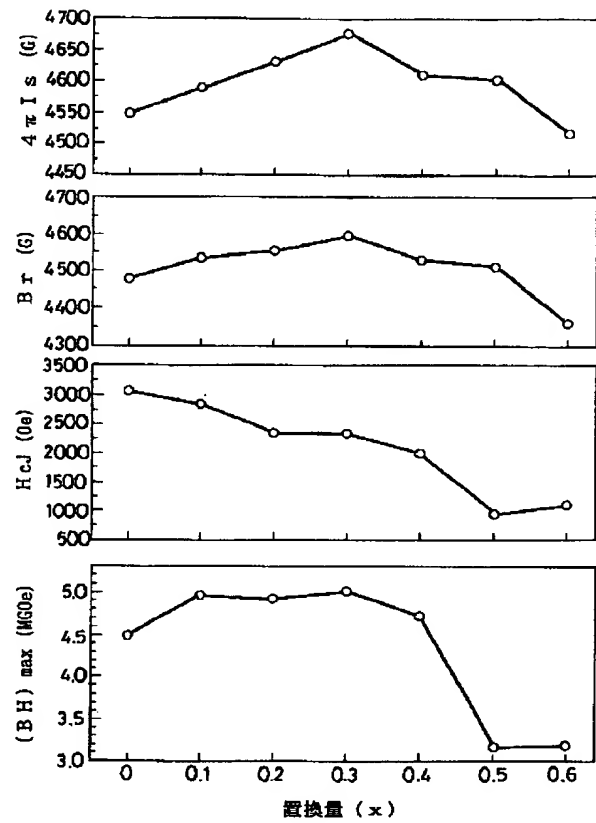
【図5】



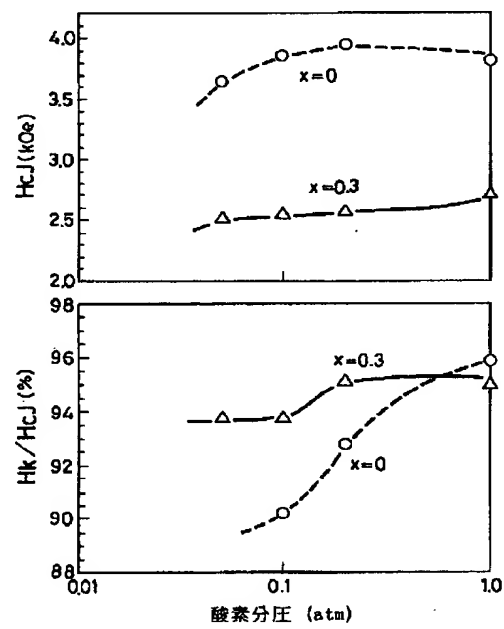
【図8】



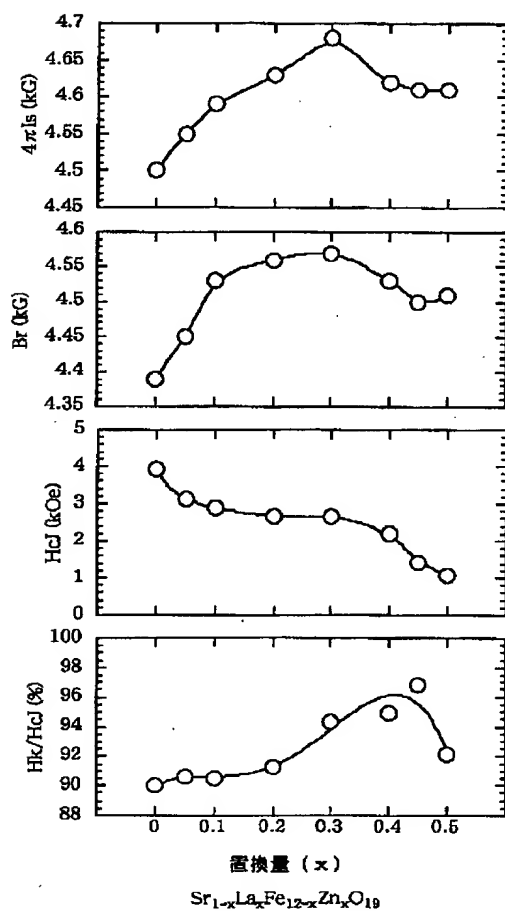
【図4】



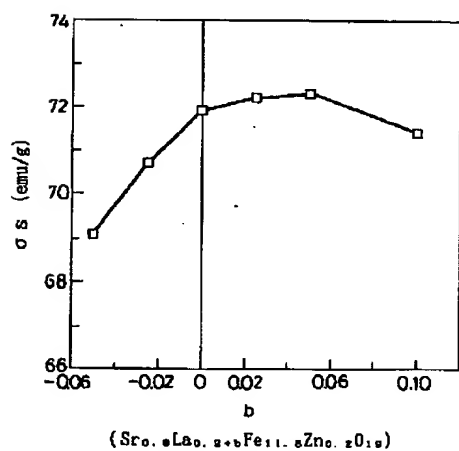
【図6】



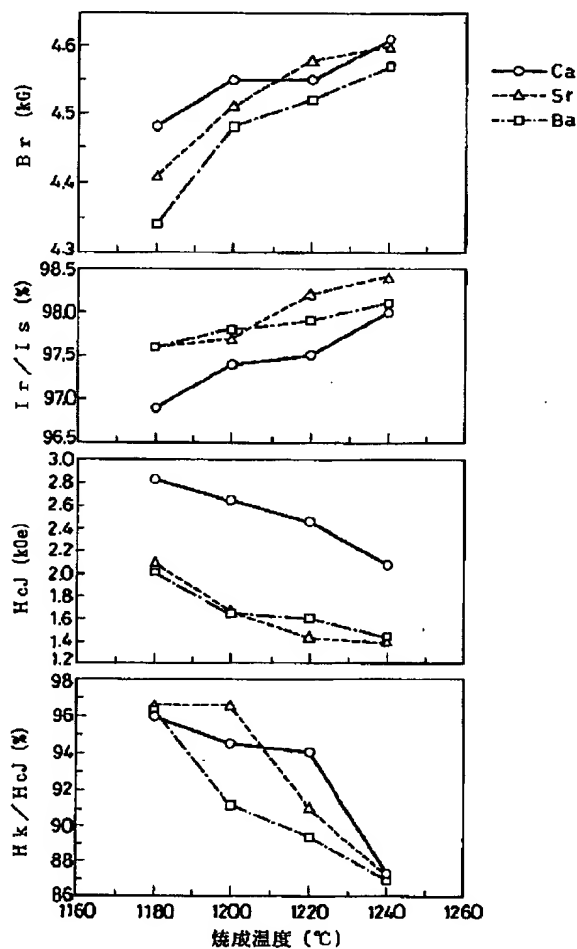
【図7】



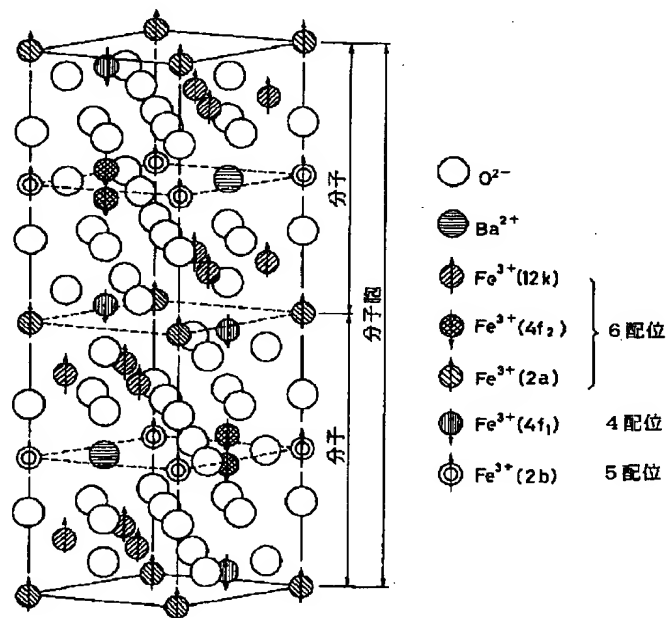
【図12】



【図10】



【図17】

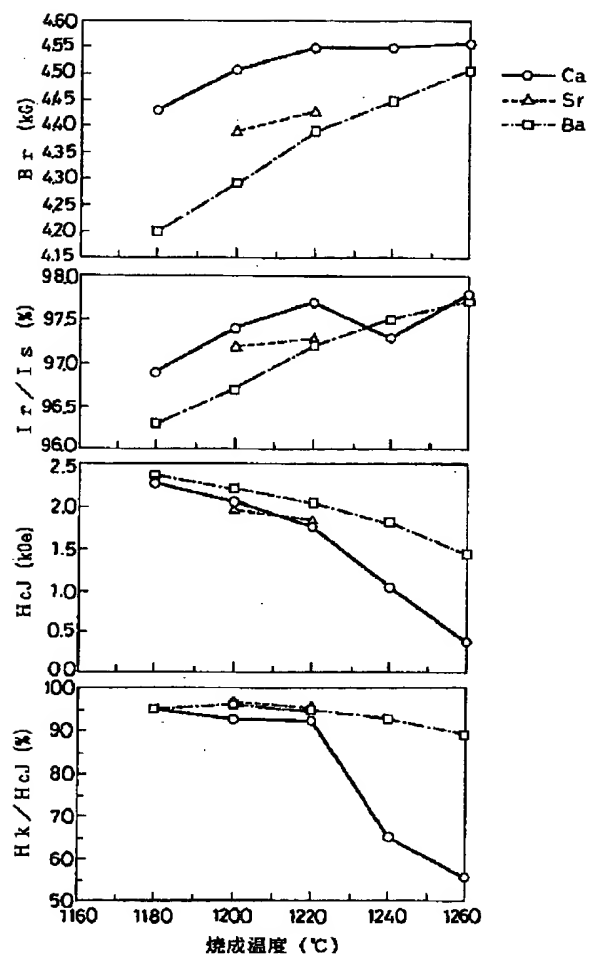


【図9】

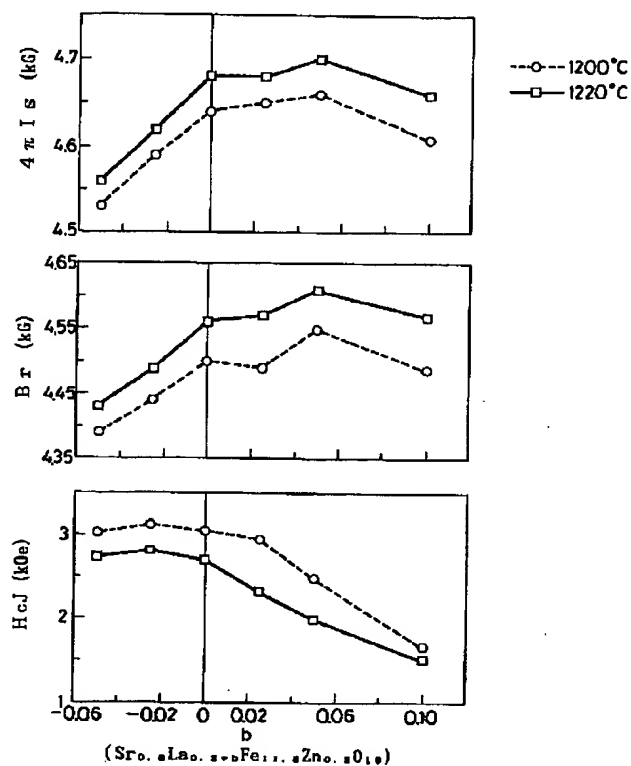
図面代用写真



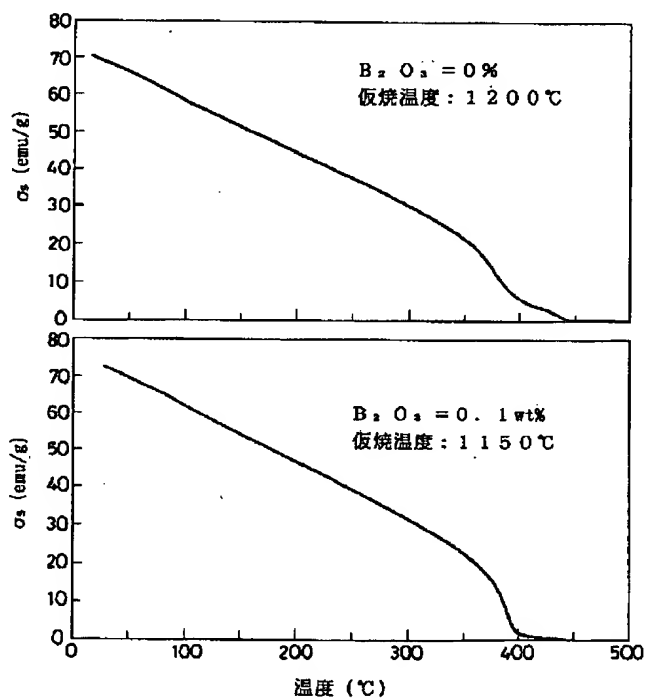
【図11】



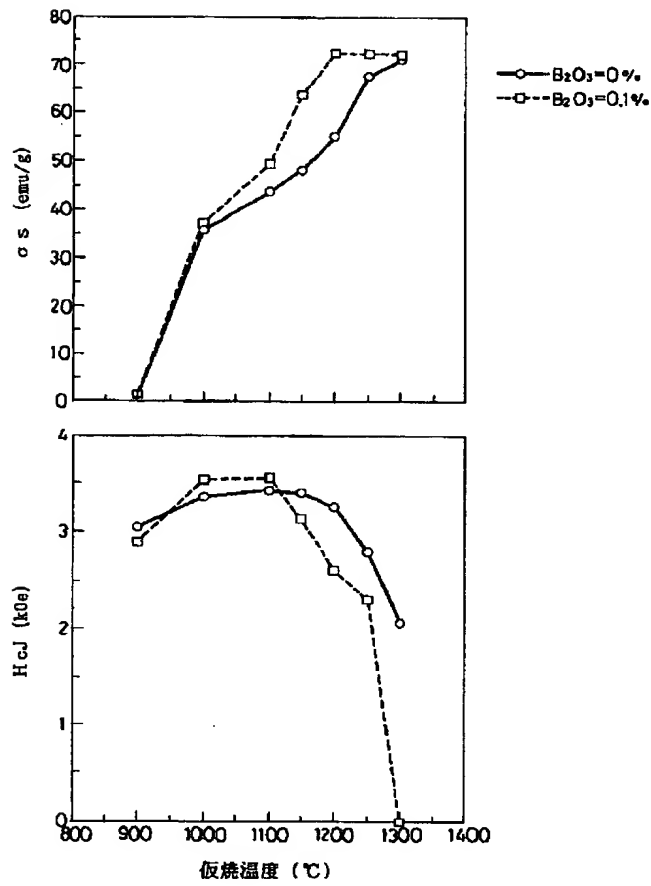
【図13】



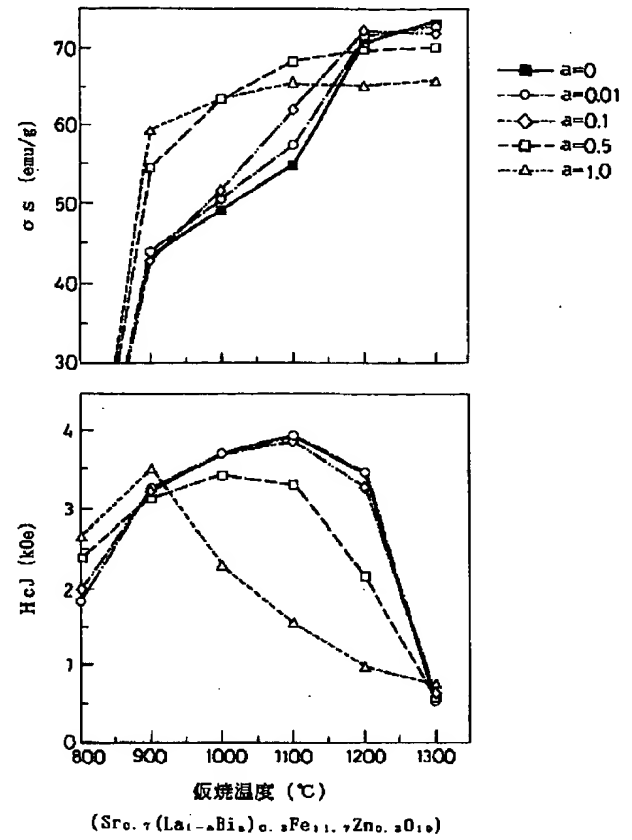
【図15】



【図14】



【図16】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

H 0 1 F 10/20

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 F 1/113

技術表示箇所